(9 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭55-46760

①Int. Cl.³ G 03 G 5/04 5/06 識別記号 112 102 庁内整理番号 7381-2H 7381-2H ❸公開 昭和55年(1980)4月2日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 10 頁)

60電子写真用感光体

②特 顧 昭53-119949

②出 願 昭53(1978)9月29日

@発 明 者 酒井清

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑦発 明 者 橋本充

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑩発 明 者 太田正文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号株式会社リコー内

20発 明 者 佐々木正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

の出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

四代 理 人 弁理士 星野恒司 外2名

男 施 書

発明の名称

電子写真用感光体

特許請求の範囲

導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に下配一般式(I)で示されるヒドラソン化合物を電荷担体移動物質として含有せしめたことを特徴とする電子写真用感光体。

式中 B_1 はメテル基、エテル基、2- ヒドロキシエテル基または 2- クロルエテル基を表わし、 B_2 はメテル基、エテル基、ペンジル基またはフェニル基を表わす。

発明の詳細な説明

本発明は、電子写真用感光体に関し、さらに詳しくは、導電性支持体上に形成せしめた感光層の

中に、下配一般式 (I) で示されるヒドラソン化合 物を電荷担体移動物質として含有せしめた電子写 真用感光体に関する。

式中R: はメテル基、エテル基、 2 - ヒドロキシエテル基または 2 - クロルエテル基を扱わし、R₂はメテル基、エテル基、ペンジル基またはフェニル基を扱わす。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ことにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によつて帯電せしめ、次いで像部光し、解光部のみの電荷を選択的に逸散せしめて静電機像を得、この機像部をトナーと呼ばれている染料、

(1)

(2)

特朗昭55-46760(26

ない。

顔料などの着色材と高分子物質などの結合部より なる検電徴粒子などを用いた現像手段で可能化し て蓄像を形成するようにした蓄像形成法の一つで る。とのような電子写真法において成光体に要 求される基本的な特性としては、(1) 暗所で連当な 電位に帯電できるとと、(2)暗所にかいて電荷の途 飲が少ないこと、(3) 光照射によつて速やかに電荷 を逸飮せしめりることなどがあげられる。従来用 いられている首配無額物費は、多くの長所を持つ ていると同時にさまざまな欠点を有しているとと は事実である。例えば、現在広く用いられている セレンは前記(1)~(3)の条件は十分に満足するが、 製造する条件がむずかしく、製造コストが高くを り、可義性がなく、ペルト状に加工することがも づかしく、魚牛機械的の衝撃に鋭敏をため取扱い に在意を要するなどの欠点もある。硫化カドミゥ 4. 中駅化産船は、額合用としての背腔に分散させ て感光体として用いられているが、平滑性、硬度、 引張)り強度、耐摩集性などの機械的な欠点がある ためにそのままでは反復して使用するととができ (8)

近年、とれら無模物質の欠点を排除するために いろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が 後案され、実用に供されているものもある。例え は、ポリーN-ヒニルカルペソールと 2,4,7 ~ト リニトロフルオレン・9-オンとからなる感光体 (米国券許3484237)、ポリーN-ピニル カルパゾールをピリリウム塩茶色素で増感したも の(特公昭48-25658)、有機類料を主成 分とする非光体(特徴昭47-37543)、染 料と樹脂とからなる共晶循体を主成分とする腐光 体(毎月昭47-10735)などである。とれ らの感光体は優れた特性を有するものであり、実 用的にも価値が高いと思われるものであるが、電 子写真法において、腐光体に対するいろいろの姿 求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満 足するものが得られていないのが実情である。一 方、とれら優れた感光体は、目的によりまたは作 製方法により違いはるるが、一般的にいつて催れ た光導電性物質を使用することにより優れた存性

を示している。

本発明者らは、これらの光導電性物質の研究を行った結果、上記一般式(I)で表わされるとドラグン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質をして有効に働き、さらにまた電荷は体移動も気にまたしてすぐれているととを発見した。かけれた組合せることによって、予期したの対料と組合せることによって、予期したの対料と組合せることによって、予期したの対象を有する感光体を提供しらることを発見した。本発明はこの発見に基づくものである。

本発明に記載される前配一般式(I)のヒドラソン化合物は、常法によつて製造することができる。 すなわち、必要に応じて、離合剤として、少量の酸(氷酢酸または無機酸)を添加し、アルコール中で等分子量の3-ホルミルカルパソール酸とN-アルキルフェニルヒドラジン酸を紹合することによつて得られる。前配一般式(I)に相当するヒドラゾン化合物を例示すると次の通りである。

$$\begin{array}{c|c}
\hline
\begin{matrix}
C_2 \\
C_2 \\
C_3
\end{matrix}$$

$$\begin{array}{c}
C_4 \\
C_5
\end{matrix}$$
(5)

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O & CH=N-N & \hline
O & C_2H_5
\end{array}$$
(6)

(6)

(5)

(7)

(8)

期1 図の感光体において、ヒドラグン化合物は 光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷 但体の生成および移動はヒドラグン化合物を介し て行なわれる。しかしながらヒドラグン化合物は 光の可視領域においてはほとんど吸収を有してい ないので、可視光で施像を形成する目的のために は可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増 感する必要がある。

第2回の成光体の場合には、ヒドラブン化合物 が、結合剤(または結合剤と可塑剤)とともにな 荷移動媒体を形成し、一方年優または有機の領料 のような眼荷担体発生物質が、電荷担体を発生す る。この場合、電荷移動媒体は主として電荷担体 発生物質が発生する電荷組体を受けいれ、これを 移動する能力を持つている。ととで電荷担体発生 物質とヒドラノン化合物が、たがいに、主として 可視領域において吸収改歩領域が重ならないとい うのが基本的条件である。これは、有荷担体発生 物質に非術担体を効率よく発生するためには、減 荷担体発生物質表面まで、光を透過させる必要が あるからである。本発明記載のヒドラゾン化合物 は可視領域にほとんど扱収がなく、一般に可視額 娘の光線を吸収し、電荷担体を発生する間荷担体 発生物質と組合わせた場合、特に有効に関析担体 移動物質として動くのがその特長である。

(9)

た光が、電荷担体発生層5に到達し、その領域で 電荷担体の発生が起とり、一方、電荷移動媒体層 は電荷担体の住入を受け、その移動を行うもので、 光潔表に必要な質荷担体の発生は、電荷担体発生 物質で行なわれ、また質荷担体の移動は、電荷移 動媒体(主として本発明のヒドラゾン化合物が働 く)で行なわれるという機能は第2図に示した感 光体の場合と同様である。ととでも、ヒドラソン 化合物は電荷多動物質として働く。

第1図の感光体を作製するには、結合剤を群か した密放化ヒドラゾン化合物を溶解し、さらに必 要に応じて、増感染料を加えた液を、準電性支持 体上に歯布、乾燥する。第2図の感光体を作製す るにはヒドラゾン化合物と結合剤を溶解した溶液 た 電荷担体 条生物質の 歓救子を分散せしめ、これ を導電性支持体上に塗布、乾燥する。また第3図 の原光体は、導電性支持体上に、電荷担体発生物 質を真空蒸着するか、あるいは、電荷担体発生物 質の徴粒子を、必要に応じて結合剤を避解した道 当な路媒中に分散し、さらに必要があれば、例え

(11)

図の感光体における電荷移動層中のヒドラゾン化 合物の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と 何様に10~95貫量が、好ましくは30~90 単量がである。なか、第1~3図のいずれの感光 体の作製においても、結合剤とともに可収剤を用 いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体として は、アルミニウムなどの金属板または金属裕、ア ルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフ ィルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用 いられる結合剤としては、ポリアミド、ポリウレ タン、オリエステル、エポキシ樹脂、オリケトン、 ポリカーポネートなどの箱合樹脂や、ポリピニル ケトン、ポリステレン、ポリーN-ピニルカルパ ソール、オリアクリルアミドのようなピニル東合 体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のあ る樹脂はすべて使用できる。可説剤としてはハロ ゲン化ペラフィン、ポリ塩化ピフェニル、ジメチ ルナフタリン、リアチルフタレートなどが用いら れる。また第1図の感光体化用いられる増感染料

(13)

绘图 图55—46760(4) ばペフ研磨などの方法によつて表面仕上げをする

か、膜摩を調整した後、その上にヒドラブン化合 物をよび結合剤を含む排液を強布乾燥して得られ る。故布は通常の手段、例えばドクタープレード、 ワイヤーバーなどを用いて行り。

感光層の厚さは第1向かよび第2回のものでは 3~50 m、好ましくは5~20 gである。また 第3回のものでは、電荷担体発生層の埋さは、5 A 以下、好ましくは 2 A 以下であり、電荷料動場 の厚さは3~50m、好ましくは5~20mであ る。また第1國の感光体において、感光療中のヒ ドラグン化合物の割合は、感光層に対して30~ 70重量が、好ましくは約50重量がである。ま た、可視領域に感光性を与えるために用いられる 増感染料は、感光層に対して 0.1~5 重量が、好 ましくは 0.5~3 重量がである。第2 図の感光体 において、感光層中のヒドラゾン化食物の朝合は 10~95重量系、好主しくは30~90 市量系 であり、また電荷担体発生物質の割合は50重量 **多以下、好ましくは20重量が以下である。 朗3**

としては、アリリアントクリーン、ピクトリアプ ルーB、メチルパイオレット、クリスタルパイオ レット、アシットペイオレット 6 Bのようたトリ アリルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G ローダミンGエキストラ、エオシン8、エリトロ シン、ローオペンガル、フルオレセインのような キサンテン染料、メチレンブルーのようなチェッ ン染料、シアニンのようなシアニン染料、 2.6 -ソフェニル・'4 - (N.N - シメナルアミノフェニ ル) チアピリリウムパークロレート、ペンソピリ リウム塩(特公昭48-25658記載)などの ピリリウム染料などが挙げられる。

第2回および第3回に示した感光体に用いられ る背荷発生物質は、例えばセレン、セレン・テル ル、嬢化カドミウム、僕化カドミウムーセレンな どの無機領料、有機領料としては例えばシーティ ピグメントナルー25(カラーインテックス CI 2 1 1 8 0.), シーアイピグメントレッド4 1 (CI 2 1 2 0 0), シーアイアシッドレッド 5 2 (CI 45100)、シーアイペーシックレッド3

(14)

特開 昭55-46760(5)

料などである。

なか、以上のようにして得られる感光体には、 導電性支持体と感光谱の間に、必要に応じて接着 増またはペリヤ順を設けることができる。これら の順に用いられる材料としては、ポリアミド、ニ トロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、 また級導は1 4 以下が好ましい。

・本発明の感光体を用いて複写を行なりには、感光層面に帯電、 環光を施した後、現像を行ない、 必要によつて、紙などへ転写を行なり。 本発明の 感光体は感度が高く、また可提性に割むなどのす ぐれた利点を有する。

以下に実施例を示す。下配実施例において部は すべて電量部を示す。

(16)

99 1

タイアンナルー(シーアイピクメントナルー 2 5 CI 2 1 1 8 O) 2 部に、テトラヒドロフラ ン98部を加え、とれをポールミル中で粉砕、混 合して製荷担体発生顕料分散液を得た。これをア ルミニウム蒸増したポリエステルフイルム上化ド クタープレードを用いて動布し、自然乾燥して厚 さ18の電荷担体発生層を形成せしめた。次いで 構造式(5) で示されるヒドラノン2部、ポリカール オート樹脂(テイジン製ペンライトL)3 部、お よびテトラヒヤロフラン45部を混合、器解してご 得た電荷移動層形成散を、上配の電荷担体発生層 上にドクターナレードを用いて量布し、100℃で 10分間乾燥しで厚さ約10gの電荷移動層を形 成せしめて感光体系1をつくつた。との感光体に、 ついて、鬱電後写紙試験装御(KK川口電機製作 所製 . 8 P 4 2 8 型) を用いて、 - 6 kV のコロナ 放電を20秒間行なつて負化帯電せしめた後、20 秒間暗所に放棄し、その時の表面電位 Vpo (V) を測定し、衣いてメンクステンランプによつてそ

(17)

(CI 45210)、カルパソール骨核を有するで

ソ類科(毎顧昭52-8740)、ステリルスチ

ルペン骨核を有するア火銀科(特勝明 52-48859)

トリフェニルアミン骨核を有するアプ無料(特額

昭 5 2 - 4 5 8 1 2)、 リペンゾテオフェン骨核

を有するアノ鎖科 (特職組52-86255)、

オキサジアソール骨核を有するアプ頭料(特別昭

52-77155)、フルオレノン骨根を有する

ア 少 薫料 (特 節 昭 5 2 - 8 7 3 5 1) 、 ピススチ

ルペン骨核を有するア火鋼料 (特顧昭 52-81790)、

ジスチリルオキサジアソール骨核を有するアゾ餅

料(特婦出52-66711)、 ジスチリルカル

8 1 7 9 1) などのア少類料、例えばシーアイピ グメントプルー 1 6 (CI 7 4 1 0 0) などのフタ ロシアニン系鋲料、例えばシーアイパットプラウ ン 5 (CI 7 3 4 1 0)、シーアイパットダイ (CI 7 3 0 3 0) などのインジゴ系鰔料、アルゴスカ ーレット B (パイエル社製) インダンスレン ス カーレット B (パイエル社製) などのペリレン系類

(15)

パソール骨核を有するアノ蝋料(特難昭 5 2 -

ポリエステル樹脂(デュポン社製、ポリエステルアドヒーンプ 49000) 1 部

テトラヒドロフラン 96部

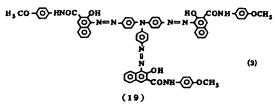
上記成分をボールミル中で粉砕、准合して食物 担体発生無料分散液を得た。とれをアルミニウム 蒸着したボリエステルフィルム上にドクタープレードを用いて歯布し、80℃の転録器中で5分間 転像して厚さ1gの電荷担体発生層を形成せしめ た。次いで構造式(7)のヒドクソン2部、ボリカー ボネート樹脂(パンライトし)3部およびテトラ ヒドロフラン45部を混合、粉解して神た電荷彩

(18)

伤 3~4

例 2 だおいて用いた電荷担体発生無料をもびに 電荷担体移動物質の代りに、下配に示す電荷担体 発生無料(3)・(4)、 ならびに電荷担体移動物質とし て構造式(8)・(5)のヒドラグンを用いた以外は、例 2 の場合と同じようにして、感光体系3 および系 4 を作製した。

有商担体発生颜料



電商担体移動物質

上配のようにして得た感光体がるおよびが4を 用い、例1の物合と同じようにしてV_{Po}および E1を創定して下私に示す値を称た。

例1~4で神た感光体を用い、市販の被写機で 食帯電せしめた後、原図を介して先を照射して発 電潜像を形成せしめ、正帯電のトナーからなる 式現像剤を用いて現像し、その函像を上質紙化等 電的に転写して支着を行ない鮮明な函像を得た。 現像剤として促ぜ現像剤を用いた場合にも同じよ りに鮮明な函像を得た。

(21)

特開 昭55-46760(6)

3



(20)

91 5

例 5 の セレンの代りれ ペリレン糸 無料

(22)

例 5 、 6 で得た感光体を用い、市販の被写機に よつて負帯電せしめた後、原図を介して光原射し で静電影像を形成せしめ、正帯電のトナーからな る乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙 に静電的に転写して定着を行ない、鮮明な画像を た。現像剤として復式現像剤を用いた場合にも 同じように鮮明な画像を得た。

クロルダイアンプルー(ダイアンプルーのペン ソソン核のメトキシ鉱の代 り に クロルの入つたもの) 1 都にテトラヒドロフラン 1 5 8 部 を加えた 混合物をポールミル中で粉砕、混合した後、これ に 書 近式(5)のヒドラソン 1 2 部、 ポリエステル樹 脂(デュポン社数ポリエステルアドヒーシブ (23) 特別的55-46760(\overline{D} 49000)18部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム激音ポリエステルフィルム上にドクターアレードを用いて塗布し、100で \overline{C} \overline{C}

例7 において用いたクロルダイアンブルーならびに構造式(5) のヒドラゾンの代りに、それぞれ下配に示す電荷担体発生無料(8)。(9)。(0) ならびに電荷担体移動物質として構造式(10)。(4)。(4)で示すヒドラブンを用いて思先体が8、が9、が10を作製した。

電荷担体発生無料
C4
⑤-HNOC OH N-N HQ CONH-⑥
(8)
(24)

電荷担体移動物質

(25)

上配のようにして得た感光体系8.系9.系 10を用い、例7の場合と向じようにして Vpo かよび Ei を測定して下配化示す値を得た。

	V _{Po} (V)	Ej (ルックス・秒
# 8	1030	6. 7
# 9	1090	7. 3
#10	650	7. 5

例7~10で得た感光体が7~ぶ10を用い、 市販の複写機により正常電せしめた後、原図を介 して光を限割して静電機像を形成せしめ、負荷電 のトナーからなる乾玄現像制を用いて現像し、そ の顕像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない 鮮明な画像を得た。現像制として提式現像剤を用 いた場合にも同じように鮮明な価像を得た。

第1回~第3回は本発明にかかわる電子写真用 (26)

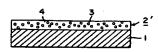
特朗 昭55-46769(8)

第 1 図

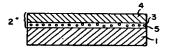
患先体の厚さ方向に拡大した断面包である。 1 … 導電性支持体、2 . 2' . 2" … 感光層、3 … 電奇扭体発生物質、 4 … 電荷移動層、 5 … 電荷担

株式会計 リコー

第 2 図



第 3 図



(27)

統 補 正 書 (自発)

昭和53年11月7日

特許庁長官 熊 谷 善 二 股

1. 事件の表示

特顧昭53-119949号

2. 発明の名称

電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6.号

名称 (674)株式会社 リ コ ー

代表者 大 ±

4.代 理 人 〒105

住所 東京都港区西新橋 3 丁目 3 番 3 号

ペリカンピル6階

氏名 (6641) 并理士 星 野 恒 司 好名

電話 03(431)8111 替(代發)

5. 補正により増加する発兜の数

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の機および発明の禁細な説明の機

7. 補正の内容

- (1) 明細書の第1ページ、第5行~下から第4 行に記載の特許請求の範囲を、別紙「特許請 求の範囲を記載した書面」の通りに補正する。
- (2) 同第2ページ、第2行、 「電荷担体移動物質として」を削除する。
- (3) 同第5ページ、第11行、 「本発明に記載される…」を、

「本発明に用いられる…」に訂正する。

(4) 同第10ページ、下から第1行、

「 … 電荷移動媒体層 … 」を、

「…電荷移動層…」に訂正する。

(5) 同第11ペーツ、第2行

「…電荷移動媒体層」を、

「…電荷移動層」に訂正する。

(6) 同第11ページ、下から第1行、

「… 溶媒中に分散し、さらに必要があれば…」

「… 溶媒中に分散して得た分散液を塗布、乾 嫌し、さらに必要があれば…」に訂正する。

特朗 昭55-46760(9)

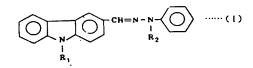
8. 続付 類の目録

特許請求の範囲を記載した 面 1.通

以上

特許請求の範囲を記載した書面

「導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に 下記一般式(1) で示されるヒドラゾン化合物を含 有せしめたことを特像とする電子写真用感光体。



式中 R1 はメチル基、エチル基、 2 - ヒドロキシェチル基または 2 - クロルエテル基を表わし、 R2 はメチル基、エチル基、 ペンジル基またはフェニル基を表わす。 」

(3)

手 統 補 正 書(自奏)

权人印机会的

[']

画

昭和 54年 6 月11日

特許庁長官 賴 谷 善 二 股

1. 事件の表示

特顧昭53-119949 号

2. 発 明 の名称

電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係

出鄉人

ti: m

東京都大田区中馬込1丁目3番

и. м Я[:] **Қ** с

(674) 株式会社 リ コ ー

代业者

大 植 .武 士

4. 代 肌 人 〒105

作 所 東京都港区西新橋3丁目3番3号

ペリカンピル6階

バ パ (6641) 弁理士 星 野 恒 電話 03 (431) 8 1 1 1 希 (代表)

外2名

- 5. 縮正により増加する発明の数 o
- 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細を説明の構
- 7. 補正の内容

明細書籍 26 ページ下から 3 行自と 2 行目の間に 次の説明を加える。 「実施例」

実施例 12

実施例 1 において構造犬(4)で示される:: ドラソン化 ϕ 物にかえて、構造犬(7)の化合物を用いたほかは、実施例 1 と i 一様にして感光体を作成した。この感光体について例 1 と i 一様に帯電を行ない v_{po} $v_{$

以上

- 2 -

正 書(自発)

私人印纸金额

Ш

昭和 54年 10月 8 日

特許庁 長官 川 原

1. 事件の表示

2. 発 明 の名称 .

電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 出顧人

住 東京都大田区中周込1丁目3番6号

(674) 株式会社 リ

代表者

4. 代 班 人 〒105

D: 東京都港区西新橋3丁日3番3号

ベリカンビル 6階 (6641) 弁理士 星、野 恒 司 電話 03 (431) 8111 番 (代表)

5. 補正により増加する発明の数

明細書の発明の詳細な説明の機 6. 補正の対象

7. 補正の内容

明細書第20頁の記載を次のように任命



外2名

H, C-Ф- ниос он но сомн-ф-сн, Ф-сн=сн-Ф-и=и-Ф-омн-Ф-сн, Ф

- 2 -